

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-3543

(P2002-3543A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 F 232/08		C 0 8 F 232/08	4 F 0 7 1
8/00		8/00	4 J 1 0 0
246/00		246/00	
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-191650(P2000-191650)

(22)出願日 平成12年6月26日(2000.6.26)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 山下 幸彦

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 岩田 修一

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井事業所内

(74)代理人 100089244

弁理士 遠山 勉 (外2名)

最終頁に続く

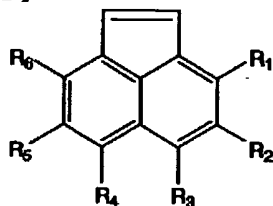
(54)【発明の名称】 アセナフチレン誘導体含有共重合体、これから得られる成形材、シート又はフィルムおよび光学用部品

(57)【要約】

【課題】 低吸湿性、低誘電率性であり、耐熱性、加工性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で示されるアセナフチレン誘導体の少なくとも1種及び該アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体の少なくとも1種からなる共重合体であって、その重量平均分子量が 2×10^4 以上であり、星型の高次構造を有することを特徴とする星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【化1】



(1)

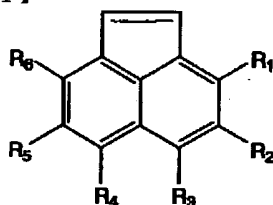
(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は同一であっても異なっても良く、水素原子；窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を含有する1価の炭化水素基；炭素数1～6のアルキル基；1価の芳香族系炭化水素基；ハロゲ

ン原子；アシル基；アルコキシ基；ニトリル基を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で示されるアセナフチレン誘導体の少なくとも1種及び該アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体の少なくとも1種からなる共重合体であって、その重量平均分子量が 2×10^4 以上であり、星型の高次構造を有することを特徴とする星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【化1】



(I)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一であっても異なっても良く、水素原子；窒素原子；酸素原子又はケイ素原子を含有する1価の炭化水素基；炭素数1～6のアルキル基；1価の芳香族系炭化水素基；ハロゲン原子；アシル基；アルコキシ基；ニトリル基を示す。)

【請求項2】 星型の高次構造の分岐数が少なくとも3である請求項1記載のアセナフチレン星型誘導体含有共重合体。

【請求項3】 アセナフチレン誘導体の共重合体中に占める割合は、5重量%以上95重量%未満であることを特徴とする請求項1または2記載の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【請求項4】 星型の高次構造の少なくとも1つの直線状分岐は、重量平均分子量が 1×10^4 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【請求項5】 星型の高次構造の少なくとも1つの直線状分岐は、ランダム共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【請求項6】 前記アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体は、スチレン、核置換アルキルスチレン、核置換芳香族スチレン、 α -置換アルキルスチレン、 β -置換アルキルスチレン、核置換アルコキシスチレン、アルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン、芳香族(メタ)アクリレート及びアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載のアセナフチレン誘導体含有共重合体を成形して得られる成形材。

【請求項8】 請求項1～6のいずれか一項に記載のアセナフチレン誘導体含有共重合体から得られるシート。

【請求項9】 請求項1～6のいずれか一項に記載のア

セナフチレン誘導体含有共重合体から得られるフィルム。

【請求項10】 請求項7～9に記載の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低吸湿性、低誘電率であり、耐熱性、光学特性に優れた樹脂組成物に関する。

10 【0002】

【従来の技術】反応活性のある不飽和結合を有する単量体の多くは、不飽和結合を開裂し連鎖反応を生起できる触媒と適切な反応条件を選択することにより多量体を製造することができる。一般に不飽和結合を有する単量体の種類は極めて多岐にわたることから、得られる樹脂の種類は豊富さも著しい。しかし、一般に高分子化合物と称する分子量1万以上の高分子量体を得ることができる単量体の種類は比較的少ない。例えば、エチレン、置換エチレン、プロピレン、置換プロピレン、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ノルボルネン、各種アクリルエステル、ブタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、イソブレン、マレイン酸無水物、マレイミド、フマル酸エステル、アリル化合物等を代表的な単量体として挙げることができる。これらの単量体又は種々の組み合わせから多種多様な樹脂が合成されている。

【0003】これらの樹脂の用途は主に、比較的安価な民生機器の分野に限られており、半導体関連材料等のハイテク分野への適用は殆どない。その理由には、耐熱性、低吸湿性、誘電率の並立が達成できていないことが挙げられる。

【0004】例えば、半導体関連材料の分野では、近年の集積度の高密度化により従来の耐熱性、低吸湿性に加えて、低誘電率化が望まれている。低誘電率化を達成するためには樹脂中の極性基量を低減することが原理的に不可欠である。現在、半導体用樹脂にはポリイミドが多く用いられているが、樹脂骨格中に多くのカルボニル基を含有するため低誘電率化に苦慮しているのが現状である。対策として、フッ素を含有したモノマーを用いた研究が盛んに行われているが、十分な低誘電率化が達成できたとは言えない。また、樹脂価格が上がる、又は合成が煩雑である等の問題点がある。

【0005】他の方法としては、極性基を全く含まない炭化水素からなる重合体の合成が試みられている。例えば、環状ポリオレフィンと呼ばれる一群の高分子を挙げることができる。具体的にはポリノルボルネンを水添した高分子、又はポリジシクロペンテン及びその誘導体からなる高分子を挙げることができる。これらの高分子を、極めて低い誘電率を実現できることが可能であるが、耐熱性が低いことと、吸水率は極めて低いものの水

の透過率が非常に高いという問題点がある。特に水の透過率の高さはポリオレフィンに共通した特徴であり、これを解決することは極めて困難と考えられる。

【0006】その他の方法には、チーグラナック触媒又はカミンスキー触媒を用いて合成したシンジオタクチックポリスチレンを挙げることができる。この高分子はベンゼン環の主鎖に対する立体位置が交互に反対方向に位置している構造を有しており、非常に高い耐熱性を実現していると同時に、極めて低い吸水率と水の透過性並びに誘電率も非常に低いレベルを達成することができる。しかし、この高分子は結晶性が非常に高いために基材への密着性が著しく悪い欠点があり、あらゆる溶媒に対して溶解しないため、加工方法が著しく限定されてしまうという問題点がある。すなわち、現在、上記の課題を解決できる高分子は未だ開発されていない。

【0007】一方、光学用途として光学レンズ、光導波路材等に用いられるポリマーには、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。アクリル系樹脂は優れた透明性及び加工性及び極めて低い複屈折性を有する特徴を挙げることができる。しかし、吸湿性が高く、耐熱性が比較的低い、靱性が低いという欠点がある。それに対して、ポリオレフィン系樹脂は優れた耐熱性と極めて低い吸湿性を有しているが、透明性及び低複屈折性はアクリル系樹脂に及ばない。すなわち、アクリル樹脂にもポリオレフィン系樹脂にも一長一短があり、アクリル系樹脂とポリオレフィン系樹脂の欠点を相補う樹脂の開発が強く望まれている。

【0008】そこで、アクリル樹脂を改良するため、すなわち欠点である吸湿性の高さと耐熱性の低さを解決するために多くの検討がなされている。例えば、嵩高い置換基を有するモノマーを用いることによって吸湿性と耐熱性を改善する方法(特願平8-199901号公報、特許第2678029号公報)がある。この発明では確かにある程度の効果はあるものの、ポリオレフィン系樹脂の吸湿率の低さには及ばない。更に生じる欠点として、嵩高い置換基が側鎖に存在するが故に靱性及び強度の低下が著しく、特に成形加工時に破損しやすくなることが挙げられる。これを改善する目的で、柔軟性を付与するモノマーを共重合することによって靱性を付与しようとする方法があるが、耐熱性の低下は避けることができず、せつかくの嵩高い置換基を導入した効果が薄れてしまう。

【0009】ポリオレフィン系樹脂は、吸湿性の低さと耐熱性の高さは光学用樹脂として極めて大きな利点であるが、近年の光学機器の高度化に伴い、複屈折性の高さが大きな欠点となっており、ポリオレフィン系樹脂の複屈折性を低減する試みは最近特に活発に行われている。

【0010】例えば、特開平8-110402号公報を挙げることができる。この発明は、ポリオレフィン系樹脂の複屈折性と反対の符号の複屈折を有する樹脂又は低

分子化合物を混合することによってその樹脂固有の複屈折を相殺し、樹脂混合物の複屈折を0にしようとするものである。この方法では、混合する樹脂とポリオレフィン系樹脂が完全に相溶化していることが必要である。ところが、上記発明ではポリオレフィン系樹脂と請求されている樹脂の相溶性が不十分であり、十分な効果が発現しない。現時点では、ポリオレフィン系樹脂と複屈折の符号が逆で且つ完全相溶化できる樹脂及び添加物は見出されていない。

10 【0011】そこで、できる限り完全相溶化することを目的として、相溶化剤を第3成分として添加する方法がポリマーのアロイ化技術として行われており、具体的には米国特許4373065号に記載されている。両者を高い均一度で混合させるためには溶融状態又は溶液状態にしなければならないが、如何なる物理的方法を用いても高い均一度で全体的に複屈折のない実用的な高分子材料を得ることは極めて困難である。更に、第3成分を用いることにより、完全相溶化することが試みられているが、未だこの目的を達成しうる材料は見出されていない。

20 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決し、低吸湿性、低誘電率性であり、耐熱性、加工性に優れた樹脂組成物を提供するものである。

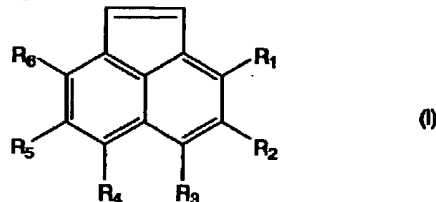
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の通りである。

(1) 下記一般式(1)で示されるアセナフチレン誘導体の少なくとも1種及び該アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体の少なくとも1種からなる共重合体であって、その重量平均分子量が 2×10^4 以上であり、星型の高次構造を有することを特徴とする星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

【0014】

【化2】



(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6は同一であっても異なっても良く、水素原子；窒素原子；酸素原子又はケイ素原子を含有する1価の炭化水素基；炭素数1～6のアルキル基；1価の芳香族系炭化水素基；ハロゲン原子；アシル基；アルコキシ基；ニトリル基を示す。)

(2) 星型の高次構造の分岐数が少なくとも3である

(1) のアセナフチレン星型誘導体含有共重合体。

(3) アセナフチレン誘導体の共重合体中に占める割合

は、5重量%以上95重量%未満であることを特徴とする(1)または(2)の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

(4) 星型の高次構造の少なくとも1つの直線状分岐は、重量平均分子量が 1×10^4 以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかの星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

(5) 星型の高次構造の少なくとも1つの直線状分岐は、ランダム共重合体であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかの星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

(6) 前記アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体は、スチレン、核置換アルキルスチレン、核置換芳香族スチレン、 α -置換アルキルスチレン、 β -置換アルキルスチレン、核置換アルコキシスチレン、アルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン、芳香族(メタ)アクリレートおよびアルキル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかのアセナフチレン誘導体含有共重合体を成形して得られる成形材。

(8) 上記(1)～(6)のいずれかのアセナフチレン誘導体含有共重合体から得られるシート。

(9) 上記(1)～(6)のいずれかのアセナフチレン誘導体含有共重合体から得られるフィルム。

(10) 上記(7)～(9)の成形材、シート又はフィルムを用いた光学用部品。

【0015】

【発明の実施の形態】次に、本発明の星型の高次構造を有する星型アセナフチレン誘導体含有共重合体について詳しく説明する。

【0016】本発明の星型アセナフチレン誘導体含有共重合体は、上記一般式(I)で示されるアセナフチレン誘導体を少なくとも1種および該アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体の少なくとも1種を含む星型の高次構造を有する共重合体である。

【0017】即ち、星型の高次構造とは、具体的には、アセナフチレン誘導体と、それと共重合可能なビニル単量体とを含む共重合体を主鎖部として有し、その合成の際、活性分子末端が失活する前に多官能の反応停止剤を加えることによって分岐部が形成された構造のことである。

【0018】上記一般式(I)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一であっても異なっても良く、水素原子；窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を含有する1価の炭化水素基；炭素数1～6のアルキル基；1価の芳香族系炭化水素基；ハロゲン原子；アシル基；アルコキシ基；ニトリル基を示す。

【0019】窒素原子、酸素原子又はケイ素原子を含有

する1価の炭化水素基としては、例えば、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。

【0020】炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、2,4-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,4-ジメチルブチル基、4,4-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチルブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0021】1価の芳香族系炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0022】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

【0023】アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基等が挙げられる。

【0024】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基等が挙げられる。

【0025】ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0026】星型アセナフチレン誘導体含有共重合体には、上記アセナフチレン誘導体を単独で又は2種以上で用いることができる。

【0027】上記置換基を有するアセナフチレン誘導体として、具体的には、メチルアセナフチレンが好ましく用いられる。

【0028】上記アセナフチレン誘導体と共重合可能なビニル単量体として、例えば、スチレン、核置換アルキルスチレン、核置換芳香族スチレン、 α -置換アルキルスチレン、 β -置換アルキルスチレン、核置換アルコキシスチレン、アルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン、芳香族(メタ)アクリレート及びアルキル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0029】核置換アルキルスチレンとしては例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-プロピルスチレン、*m*-プロピルスチレン、*p*-プロピルスチレン、*o*-*n*-ブチルスチレン、*m*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*o*-イソブチルスチレン、*m*-イソブチルスチレン、*p*-イソブチルスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-*n*-ペンチルスチレン、*m*-*n*-ペンチルスチレン、*p*-

n-ペンチルスチレン、o-2-メチルブチルスチレン、m-2-メチルブチルスチレン、p-2-メチルブチルスチレン、o-3-メチルブチルスチレン、m-3-メチルブチルスチレン、p-3-メチルブチルスチレン、o- ϵ -ペンチルスチレン、m- ϵ -ペンチルスチレン、p- ϵ -ペンチルスチレン、o-n-ヘキシルスチレン、m-n-ヘキシルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、o-2-メチルペンチルスチレン、m-2-メチルペンチルスチレン、p-2-メチルペンチルスチレン、o-3-メチルペンチルスチレン、m-3-メチルペンチルスチレン、p-3-メチルペンチルスチレン、o-1-メチルペンチルスチレン、m-1-メチルペンチルスチレン、p-1-メチルペンチルスチレン、o-2,2-ジメチルブチルスチレン、m-2,2-ジメチルブチルスチレン、p-2,2-ジメチルブチルスチレン、o-2,3-ジメチルブチルスチレン、m-2,3-ジメチルブチルスチレン、p-2,3-ジメチルブチルスチレン、o-2,4-ジメチルブチルスチレン、m-2,4-ジメチルブチルスチレン、p-2,4-ジメチルブチルスチレン、o-3,3-ジメチルブチルスチレン、m-3,3-ジメチルブチルスチレン、p-3,3-ジメチルブチルスチレン、o-3,4-ジメチルブチルスチレン、m-3,4-ジメチルブチルスチレン、p-3,4-ジメチルブチルスチレン、o-4,4-ジメチルブチルスチレン、m-4,4-ジメチルブチルスチレン、p-4,4-ジメチルブチルスチレン、o-2-エチルブチルスチレン、m-2-エチルブチルスチレン、p-2-エチルブチルスチレン、o-1-エチルブチルスチレン、m-1-エチルブチルスチレン、p-1-エチルブチルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることができる。

【0030】核置換芳香族スチレンとしては例えば、o-フェニルスチレン、m-フェニルスチレン、p-フェニルスチレン等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0031】 α -置換アルキルスチレンとしては例えば、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -n-ブチルスチレン、 α -イソブチルスチレン、 α - ϵ -ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α - ϵ -ブチルスチレン、 α - ϵ -ペンチルスチレン、 α -n-ヘキシルスチレン、 α -2-メチルペンチルスチレン、 α -3-メチルペンチルスチレン、 α -1-メチルペンチルスチレン、 α -2,2-ジメチルブチルスチレン、 α -2,3-ジメチルブチルスチレン、 α -2,4-ジメチルブチルスチレン、 α -3,3-ジメチルブチルスチレン、 α -3,4-ジメチルブチルスチレン、 α -4,4-ジメチルブチルスチレン、 α -2-エチルブチルスチレン、 α -1-エチルブチルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用い

ることができる。

【0032】 β -置換アルキルスチレンとしては例えば、 β -メチルスチレン、 β -エチルスチレン、 β -プロピルスチレン、 β -n-ブチルスチレン、 β -イソブチルスチレン、 β - ϵ -ブチルスチレン、 β -n-ペンチルスチレン、 β -2-メチルブチルスチレン、 β -3-メチルブチルスチレン、 β - ϵ -ペンチルスチレン、 β -n-ヘキシルスチレン、 β -2-メチルペンチルスチレン、 β -3-メチルペンチルスチレン、 β -1-メチルペンチルスチレン、 β -2,2-ジメチルブチルスチレン、 β -2,3-ジメチルブチルスチレン、 β -2,4-ジメチルブチルスチレン、 β -3,3-ジメチルブチルスチレン、 β -3,4-ジメチルブチルスチレン、 β -4,4-ジメチルブチルスチレン、 β -2-エチルブチルスチレン、 β -1-エチルブチルスチレン、 β -シクロヘキシルスチレン等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることができる。

【0033】核置換アルコキシスチレンとしては例えば、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-プロポキシスチレン、m-プロポキシスチレン、p-プロポキシスチレン、o-n-ブトキシスチレン、m-n-ブトキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、o-イソブトキシスチレン、m-イソブトキシスチレン、p-イソブトキシスチレン、o- ϵ -ブトキシスチレン、m- ϵ -ブトキシスチレン、p- ϵ -ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、p-n-ペントキシスチレン、o-2-メチルブトキシスチレン、m-2-メチルブトキシスチレン、p-2-メチルブトキシスチレン、o-3-メチルブトキシスチレン、m-3-メチルブトキシスチレン、p-3-メチルブトキシスチレン、o- ϵ -ペントキシスチレン、m- ϵ -ペントキシスチレン、p- ϵ -ペントキシスチレン、o-n-ヘキソキシスチレン、m-n-ヘキソキシスチレン、p-n-ヘキソキシスチレン、o-2-メチルペントキシスチレン、m-2-メチルペントキシスチレン、p-2-メチルペントキシスチレン、o-3-メチルペントキシスチレン、m-3-メチルペントキシスチレン、p-3-メチルペントキシスチレン、o-1-メチルペントキシスチレン、m-1-メチルペントキシスチレン、p-1-メチルペントキシスチレン、o-2,2-ジメチルブトキシスチレン、m-2,2-ジメチルブトキシスチレン、p-2,2-ジメチルブトキシスチレン、o-2,3-ジメチルブトキシスチレン、m-2,3-ジメチルブトキシスチレン、p-2,3-ジメチルブトキシスチレン、o-2,4-ジメチルブトキシスチレン、m-2,4-ジメチルブトキシスチレン、p-2,4-ジメチルブトキシスチレン、o-3,3-ジメチルブトキシスチレン、m-3,3-ジメチルブトキシスチレン、p-3,3-ジメチルブトキシスチレン、o-3,4-ジメチルブトキシスチレン、m-3,4-ジメチルブトキシスチレン、p-3,4-ジメチルブトキシスチレン、o-4,4-ジメチルブトキシスチレン、m-4,4-ジメチルブトキシスチレン、p-4,4-ジ

メチルブトキシスチレン、*o*-2-エチルブトキシスチレン、*m*-2-エチルブトキシスチレン、*p*-2-エチルブトキシスチレン、*o*-1-エチルブトキシスチレン、*m*-1-エチルブトキシスチレン、*p*-1-エチルブトキシスチレン、*o*-シクロヘキソキシスチレン、*m*-シクロヘキソキシスチレン、*p*-シクロヘキソキシスチレン、*o*-フェノキシスチレン、*m*-フェノキシスチレン、*p*-フェノキシスチレン等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることができる。

【0034】アルキルビニルエーテルとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2,4-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、3,4-ジメチルブチル、4,4-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-エチルブチル、シクロヘキシル等のアルキルを有するアルキルビニルエーテルを挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0035】芳香族ビニルエーテルとしては例えば、フェニルビニルエーテル等を挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0036】芳香族(メタ)アクリレートとしては、例えば、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0037】アルキル(メタ)アクリレートとしては、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、*t*-ペンチル、*n*-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-メチルペンチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2,4-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、3,4-ジメチルブチル、4,4-ジメチルブチル、2-エチルブチル、1-エチルブチル、シクロヘキシル等のアルキルを有するアルキル(メタ)アクリレートを挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0038】本発明の星型の高次構造を有するアセナフチレン誘導体含有共重合体は、重量平均分子量が 2×10^4 以上である。重量平均分子量が 2×10^4 よりも小さいと十分な強度を確保することが出来ないことがある。より好ましくは、 5×10^4 以上である。

【0039】本発明のアセナフチレン誘導体含有共重合体の重量平均分子量を上記範囲とするには、合成の際に

用いる触媒の種類や量を選択したり、重合禁止剤を用いたり、連鎖移動剤を用いたり、重合温度を調節するなどにより調製できる。

【0040】本発明における重合体の重量平均分子量の測定方法は、以下の通りである。

【0041】重量平均分子量は、テトラヒドロフラン溶液にてGPC測定により求めることができる。

【0042】また、星型の高次構造を有する共重合体の分岐数は、少なくとも3であることが好ましい。3未満であると、実質上、直線状高分子と変わるところがない。本発明のアセナフチレン誘導体含有共重合体における星型構造の分岐数を少なくとも3とするには、反応停止剤として3つ以上の官能基を有する反応停止剤を用いることにより得られる。

【0043】本発明において上記星型の高次構造を有するアセナフチレン誘導体含有共重合体の製造方法に特に制限はなく、如何なる方法を用いても良い。

【0044】本発明においては、例えば、上記ビニル単量体と、一般式(1)で示される上記アセナフチレン又はアセナフチレン誘導体を用いて、公知の重合方法により重合を行い、活性分子末端が失活する前に3つ以上の官能基を有する多官能の反応停止剤を添加することによって製造することができる。本発明において用いることのできる多官能停止剤としては、特に制限はなく通常のアルコール類、アミン類を用いることができる。例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、トリメチロールメタン、トリヒドロキシメタン、トリアミノベンゼン、トリアミノメタン等を挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0045】上記ビニル単量体と、一般式(1)で示される上記アセナフチレン又はアセナフチレン誘導体を用いての公知の重合方法として、例えば、カチオン重合、アニオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合等によって製造することができる。上記重合方法は用いる触媒によって選択可能である。

【0046】カチオン重合に用いる触媒には特に制限はなく、公知の触媒を用いることができる。例えば、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化錫、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化スカンジウム等のルイス酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸、塩酸、硝酸等のプロトン酸、塩化アルキルアルミニウム等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0047】アニオン重合に用いる触媒には特に制限はなく、公知の触媒を用いることができる。例えば、ブチリチウム等を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。

【0048】ラジカル重合に用いる触媒には特に制限は

なく、公知の触媒を用いることができる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化物を用いることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0049】リビングラジカル重合に用いる触媒には特に制限はなく、公知の触媒を用いることができる。例えば、ベンゾイルパーオキサイドとニトロキシド化合物の併用系、Ru錯体/アルコキシアルミニウム併用系等を挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0050】重合方法は、通常の溶液重合、懸濁重合、塊状重合等の方法で合成することができる。特に、溶液重合方法が最も好ましい。

【0051】用いる溶媒には特に制限はなく、公知の溶媒を用いることができる。例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、メチルベンゼン、ジメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン等のアルキルベンゼン類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、MMA、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。ここに示したものは一例であり、これらに限定されるものではない。これらの単独又は2種以上を用いることもできる。

【0052】重合温度は、 -100°C ～ 150°C 間での範囲で行うことが好ましい。 -100°C 未満で重合反応を行うと反応性が低下し、十分な高分子量体を得ることが難しい。 150°C を超える温度では、成長末端の反応性が高すぎるため、連鎖移動反応が著しく多量に生起するために高分子量体を得られにくくなることもある。

【0053】本発明においては、アセナフチレン誘導体含有共重合体中に占めるアセナフチレン誘導体の割合は、5重量%以上95重量%未満であることが好ましい。5重量%以上95重量%未満の範囲であることにより、複屈折率を小さくし、耐熱性を向上させることが出来る。より好ましくは、40～80重量%である。

【0054】また、星型構造の少なくとも1つの直線状分岐の重量平均分子量は、 1×10^4 以上であることが好ましい。 1×10^4 未満であると、十分な強度を保持することができないことがある。より好ましくは、 2×10^4 以上である。

【0055】星型構造の1つの直線状分岐の重量平均分子量を 1×10^4 以上とするには、重合触媒の種類と量、又は重合温度、連鎖移動剤を適宜選択するなどによ

り調製できる。

【0056】また、星型構造の少なくとも1つの直線状分岐は、ランダム共重合体であることが好ましい。該構成によって、本発明のアセナフチレン誘導体含有共重合体は、結晶性が低下し、それにより透明性が增大する。

【0057】本発明になるアセナフチレン誘導体含有共重合体は、成形材、シート又はフィルムに加工することができる。本発明において、アセナフチレン誘導体含有共重合体を成形材、シート又はフィルムとする際に、必要に応じて任意の成分を加えることができる。それらは、低誘電率、低吸湿率、高耐熱性等の特性を満足できる半導体関連材料、または光学用部品、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、個体燃料用バインダー、導電処理剤等への適用も可能である。

【0058】本発明の成形材を用いた光学用部品としては、CD用ピックアップレンズ、DVD用ピックアップレンズ、FAX用レンズ、LBP用レンズ、オリゴンミラー、プリズム等が挙げられる。

【0059】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0060】なお、実施例中にて用いた評価方法は以下の通りである。

(1) 重量平均分子量

合成した重合体の分子量は、テトラヒドロフラン溶液にてGPC測定により求めた。

(2) 飽和吸水率(%)

サンプルの吸水率は、 70°C の温水中にサンプルを浸漬し、吸水率が飽和に達した時点の吸水率を測定した。

「吸水が飽和に達した時点」とは 70°C 温水中にそれ以上の時間放置しても吸水率が変化しなくなった状態のときである。

(3) 耐熱性(T_g)

耐熱性の測定は、DSC(示差走査熱量測定)によって、ガラス転移温度を測定することで評価した。DSCの測定は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で行った。

(4) 誘電率

ヒューレッドパッカード社製 プレジジョンLCRメータ 4284A型を用いて、 20KV 、 1KHz 、 25°C の条件で測定した。

(5) 曲げ強度

試験片の曲げ強度は、島津製作所(株)製 AGS-1000Gを用いて行った。試験は室温にて、テストスピード $0.5\text{mm}/\text{min}$ 、スパン 20mm 、試験片幅 10mm の条件で行った。

(6) 透過率

作成サンプルの透過率は、日本分光製V-570を用いて、25℃にて測定した。測定波長は400～800nmの範囲にて測定した透過率を全光線透過率とした。

(7) 複屈折率

得られた成形材をそのガラス転移温度の5℃低い温度で150%延伸したものの複屈折を測定した。測定機器は、島津製作所製エリブソメータAEP-100型を用いて、25℃にて測定した。レーザ光波長は632.8nmにて行った。

【0061】

【実施例1】アセナフチレン1.0gとスチレン9.0g及びジクロロエタン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、約-40℃にて0.05gのFeCl₃を添加し、12時間反応させた。所定時間反応させた反応混合液にトリヒドロキシベンゼン2.0gを添加した後、12時間攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.8gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し目的のポリマーを得た。この白色沈殿を溶融プレスすることによって厚さ2mmの成形材を作製し、試験片とした。この試験片を用いて上記評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0062】

【実施例2】アセナフチレン1.0gと4-メチルスチレン9.0g及びジクロロエタン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、約-40℃にて0.05gのFeCl₃を添加し、12時間反応させた。所定時間反応させた反応混合液にトリヒドロキシベンゼン2.0gを添加した後、12時間攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.8gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し目的のポリマーを得た。この白色沈殿を溶融プレスす*

表1

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
分子量	g/mol	35000	49000	68000	33000
吸水率	%	0.08	0.08	0.08	0.08
耐熱性Tg	℃	151	178	198	139
比誘電率	—	2.3	2.3	2.3	2.3
曲げ強度	MPa	45	45	45	28
透過率	%	85	85	85	85
複屈折率	nm	9	10	5	125

【0066】

【発明の効果】本発明により、低吸湿性、低誘電率性で※

*ることによって厚さ2mmの成形材を作製し、試験片とした。この試験片を用いて上記評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0063】

【実施例3】アセナフチレン5.0gと4-メチルスチレン5.0g及びジクロロエタン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、約-40℃にて0.05gのFeCl₃を添加し、12時間反応させた。所定時間反応させた反応混合液にトリヒドロキシベンゼン2.0gを添加した後、12時間攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.8gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し目的のポリマーを得た。この白色沈殿を溶融プレスすることによって厚さ2mmの成形材を作製し、試験片とした。この試験片を用いて上記評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0064】

【比較例1】アセナフチレン1.0gと4-メチルスチレン9.0g及びジクロロエタン30.0gを100mlのフラスコ内に投入し、約-40℃にて0.05gのFeCl₃を添加し、12時間反応させた。所定時間反応させた反応混合液にジヒドロキシベンゼン2.0gを添加した後、12時間攪拌し均一溶液を得た。得られた均一溶液を100gのメタノール中に徐々に添加し、白色沈殿9.8gを得た。この白色沈殿を減圧下に乾燥し目的のポリマーを得た。この白色沈殿を溶融プレスすることによって厚さ2mmの成形材を作製し、試験片とした。この試験片を用いて上記評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0065】

【表1】

※あり、耐熱性、加工性に優れた樹脂組成物を提供することができるとができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーム(参考)

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

(72)発明者 吉田 明弘

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成

工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 山中 哲郎

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成

工業株式会社五井事業所内

(72)発明者 牛窪 恵子

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成

工業株式会社五井事業所内

Fターム(参考) 4F071 AA02X AA22X AA76 AC11

AF10 AF29 AF40 AF45 AH16

AH19 BA01 BB03 BC01

4J100 AA06Q AB02Q AB03Q AB04Q

AB07Q AE02Q AL00Q AR09P

BA04P CA04 CA31 DA01

HA61 HC10 JA01 JA03 JA16

JA18 JA32 JA33 JA46 JA51